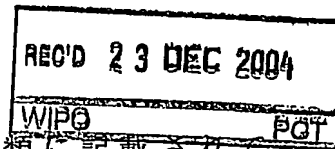


02.11 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   1 月 2 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 1 3 4 0 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 1 3 4 0 7 ]

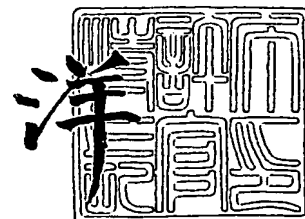
出   願   人            株式会社イデアルスター  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 IDEAL0041A  
【提出日】 平成16年 1月21日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01M 8/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区虹の丘4丁目11番地の12  
    【氏名】 笠間 泰彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区住吉台東5丁目13-18  
    【氏名】 表 研次  
【発明者】  
    【住所又は居所】 宮城県黒川郡富谷町成田7-21-13  
    【氏名】 工藤 昇  
【特許出願人】  
    【識別番号】 502344178  
    【氏名又は名称】 株式会社イデアルスター  
【代理人】  
    【識別番号】 100088096  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 福森 久夫  
    【電話番号】 03-3261-0690  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-367820  
    【出願日】 平成15年10月28日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 007467  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0213743

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

電気陰性度が 3 以上の原子を内包するフラレーン分子をプロトン解離性の基により化学修飾した内包フラレーン誘導体。

**【請求項 2】**

前記フラレーン分子が、 $C_n$  ( $n=60\sim 84$ )であることを特徴とする請求項 1 項記載の内包フラレーン誘導体。

**【請求項 3】**

前記電気陰性度が 3 以上の原子が、F、O、Cl、またはNであることを特徴とする請求項 1 乃至 2 のいずれか 1 項記載の内包フラレーン誘導体。

**【請求項 4】**

前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、及び、 $-OP(O)(OH)_2$ の群より選ばれた基であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の内包フラレーン誘導体。

**【請求項 5】**

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の内包フラレーン誘導体からなるプロトン伝導体。

**【請求項 6】**

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の内包フラレーン誘導体を芳香族基を介して互いに結合した重合化内包フラレーン誘導体からなるプロトン伝導体。

**【請求項 7】**

フラレーン分子に電気陰性度が 1 以下の原子を内包した内包フラレーンからなるプロトン伝導体。

**【請求項 8】**

前記フラレーン分子が、 $C_n$  ( $n=60\sim 84$ )であることを特徴とする請求項 7 項記載のプロトン伝導体。

**【請求項 9】**

前記電気陰性度が 1 以下の原子が、Cs、Rb、K、Ba、Na、Sr、Ca、またはLiであることを特徴とする請求項 7 乃至 8 のいずれか 1 項記載のプロトン伝導体。

**【請求項 10】**

請求項 7 乃至 9 のいずれか 1 項記載の内包フラレーンを芳香族基を介して互いに結合した重合化内包フラレーンからなるプロトン伝導体。

**【請求項 11】**

燃料電極と、請求項 5 乃至 10 のいずれか 1 項記載のプロトン伝導体を含む電解質膜と、空気電極とを積層して構成される固体高分子型燃料電池。

**【請求項 12】**

水素を燃料とすることを特徴とする請求項 11 記載の固体高分子型燃料電池。

**【請求項 13】**

炭化水素化合物を燃料とすることを特徴とする請求項 11 記載の固体高分子型燃料電池。

**【請求項 14】**

前記炭化水素化合物がメタノールであることを特徴とする請求項 11 記載の固体高分子型燃料電池。

**【請求項 15】**

F、O、Cl、またはNを内包した $C_n$  ( $n=60\sim 84$ )からなる内包フラレーンをハロゲン原子と反応させてハロゲン化内包フラレーンを生成し、前記ハロゲン化内包フラレーンと水酸化物又は亜硫酸塩とを反応させる工程を経て、前記内包フラレーンを構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入することを特徴とするプロトン伝導体の製造方法。

**【請求項 16】**

F、O、Cl、またはNを内包した $C_n$  ( $n=60\sim 84$ )からなる内包フラレーンをハロゲン原子と反応させてハロゲン化内包フラレーンを生成し、前記ハロゲン化内包フラレーンと芳香族化合物との置換反応を経て、前記内包フラレーン分子を構成する炭素原子に芳香族基を導入

することを特徴とするプロトン伝導体の製造方法。

【請求項 17】

Cs、Rb、K、Ba、Na、Sr、Ca、またはLiを内包したCn(n=60~84)からなる内包フラーレンをハロゲン原子と反応させてハロゲン化内包フラーレンを生成し、前記ハロゲン化内包フラーレンと芳香族化合物との置換反応を経て、前記内包フラーレン分子を構成する炭素原子に芳香族基を導入することを特徴とするプロトン伝導体の製造方法。

【請求項 18】

アノード触媒と、請求項 5 乃至 10 のいずれか 1 項記載のプロトン伝導体を含む電解質膜と、カソード触媒とを積層して構成されるガス検知部を備え、測定対象ガスの存在の検知、又は、前記測定対象ガスの濃度測定を行うガス検知器。

【請求項 19】

前記測定対象ガスが水素であることを特徴とする請求項 18 記載のガス検知器。

【請求項 20】

前記測定対象ガスが炭化水素ガスであることを特徴とする請求項 18 記載のガス検知器。

【請求項 21】

前記測定対象ガスがメタンであることを特徴とする請求項 18 記載のガス検知器。

【請求項 22】

前記測定対象ガスがメタノールであることを特徴とする請求項 18 記載のガス検知器。

【請求項 23】

前記測定対象ガスがエタノールであることを特徴とする請求項 18 記載のガス検知器。

【請求項 24】

水素ガスをプローブガスとし、請求項 18 又は 19 のいずれか 1 項記載のガス検知器を使用して、検査対象装置におけるリークの有無の確認、リーク箇所の特定を行うリークディテクター。

【請求項 25】

前記検査対象装置が、真空装置であることを特徴とする請求項 24 記載のリークディテクター。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】**内包フラーレン誘導体、プロトン伝導体、プロトン伝導体の製造方法、固体高分子型燃料電池、ガス検知器、及び、リークディテクター

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水素、またはメタノールなどの炭化水素化合物を燃料として用いる固体高分子型燃料電池、固体高分子型燃料電池に使用する電解質膜を構成するプロトン伝導体、及びプロトン伝導体の製造方法に関する。

**【0002】**

さらに、本発明は、水素、メタンなどの炭化水素化合物を検知するガス検知器、ガス検知器に使用する電解質膜を構成するプロトン伝導体、該ガス検知器を使用した真空装置やガス器具のリークディテクターに関する。

**【背景技術】****【0003】**

**【特許文献1】**特開2002-216803

**【特許文献2】**特開2002-193861

**【非特許文献1】**別冊日経サイエンス138「ここまで来たナノテク」p.31

**【非特許文献2】**Paul R. Birkett et al., Nature 1992, 357, 479

**【0004】**

資源枯渇や大気汚染などの問題を抱える石油エネルギーに代わるクリーンなエネルギー源として、太陽電池や風力発電などの代替エネルギーの利用が進められている。しかし、これらの発電方式だけでは電気エネルギーを直接保存することができないため、発電した電気で水を電気分解し水素を発生させ、燃料電池を用い必要な時に水素を燃料として発電を行う方式が次世代のエネルギー供給方式として期待され、電気自動車、家庭用発電装置、携帯機器向け小型燃料電池などの応用分野で研究開発が進められている。

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

燃料電池を構成する電解質膜は、水素イオン（プロトン）を負極（アノード）から正極（カソード）に伝導する物質からなり、電極材料とともに燃料電池の性能向上にとって重要な材料である。現在、実用化されているフッ素樹脂系の膜からなる電解質膜に対し、籠状炭素クラスターであるフラーレンからなる電解質膜は、加湿が不要、電解質膜の薄膜化が可能、動作温度範囲が広いなどの特徴を持ち、開発が進められているが、フッ素樹脂系の膜に比べプロトンの伝導率が2桁ほど低く、電池の内部抵抗が大きくなるため、大電流を取り出す時に起電力が低下するという問題があった。（非特許文献1）

**【0006】**

図7 (a)及び(b)は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。(a)は、たとえば、60個の炭素原子が籠状に結合したC<sub>60</sub>に対し、プロトン解離性基として、たとえば、OHで化学修飾したフラーレン誘導体であり、便宜上、フラーレン分子は円で表示するものとする。(b)は、(a)に示すフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体（電解質膜）である。（特許文献1）

**【0007】**

図8 (a)乃至(d)は、図7に示す従来のフラーレン誘導体によるプロトン伝導を説明するための図である。図8において、燃料電池は、アノードとカソードの間に電解質膜を配置して構成され、アノード側に水素を供給し、カソード側に酸素、あるいは酸素を含む空気を供給する。アノード側では、水素がアノードにおける触媒の作用によりプロトンに変化し、カソード側では、酸素がプロトンと結合して水に変化するという反応が進行する。そのため、アノード側のプロトン濃度が増加し、カソード側のプロトン濃度が減少するため、電解質膜にプロトン伝導性がある場合には、拡散によるアノードからカソードへのプロ

トンの移動が起きる。しかし、図 7 (b)に示すように、従来の空のフラーレンにOH基を付加したプロトン伝導体では、プロトン解離性基を構成する水素原子が正イオンになると、酸素原子が負電荷を持つため、プロトンと酸素原子の負電荷の間に引力が働き、プロトンが解離しにくくなり、そのためプロトン伝導度が十分高くないという問題があった。

#### 【0008】

図 9 (a)、(b)は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基と電子吸引性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。電子吸引性基は、図 9 においては、-Zで表されているが、具体的には、たとえば、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{COOR}$ などが用いられる。(特許文献 1)

#### 【0009】

図 9 に示す電子吸引性基を付加したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体では、プロトン解離性基における水素原子がプロトンになる時に、水素原子の電子が、電子吸引性基に吸引されるため、プロトンは解離しやすくなるが、解離したプロトンが電子吸引性基の負電荷による引力を受けるため、プロトンの移動度が十分大きくならず、そのため、プロトン伝導度が高くないという問題があった。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

燃料電池の電解質膜を構成するプロトン伝導体として、電気陰性度が 3 以上の原子を内包したフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体、あるいは、電気陰性度が 1 以下の原子を内包したフラーレンからなるフラーレン誘導体を用いることにした。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

電気陰性度が 3 以上の原子を内包したフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体は、内包原子がプロトン解離性基から電子を吸引するためプロトンが解離しやすく、負電荷となった内包原子がフラーレンの籠の中に閉じ込められているため、プロトンに対する引力が小さい。そのため、解離したプロトンが自由に電解質膜の中を移動でき、電解質膜のプロトン伝導度が向上する。

#### 【0012】

また、電気陰性度が 1 以下の原子を内包したフラーレンからなるフラーレン誘導体では、内包原子がフラーレンの籠に対し電子を与えて正イオンになる。フラーレンの籠は受け取った電子により負に帯電するが、電子が特定の炭素原子に局在しないために、フラーレンの籠はプロトンに対し、比較的弱い引力を作用させる。そのため、プロトンはフラーレン誘導体が密に詰まった電解質膜の中を小さい熱エネルギーで自由に移動できる。そのため、電解質膜のプロトン伝導度が向上する。従って、本発明のフラーレン誘導体による電解質膜は、フッ素樹脂系の膜からなる電解質膜に比べ、加湿が不要、電解質膜の薄膜化が可能、動作温度範囲が広いという特徴を持つだけでなく、プロトンの伝導度が高いので燃料電池の内部抵抗が小さく、大電流を取り出しても起電力の低下が小さいという効果がある。

#### 【0013】

本発明のプロトン伝導体の応用は、燃料電池に限定されるものではない。本発明のプロトン伝導体をアノード触媒とカソード触媒により挟んだ積層膜に対し、水素ガスをアノード触媒に供給すると、プロトン伝導体に対して多くのプロトンが供給されるため、アノード触媒、及び、カソード触媒にそれぞれ接続したアノード電極とカソード電極間の抵抗値が小さくなる。アノード電極とカソード電極に電圧を引加し、積層膜を流れる電流を検出することにより、ガス濃度が高いと電流値が大きくなり、ガス濃度が低いと電流値が小さくなることから、本発明のプロトン伝導体からなる積層膜をガス検知器に応用することが可能になる。検知対象のガスとしては、水素に限らず、メタン、メタノール、エタノールなどの炭化水素ガスについても、必要に応じ改質器を使用することにより、水素と同様に検知することが可能である。

## 【0014】

本発明のプロトン伝導体を用いた水素センサーにより、水素をプローブガスとして使用して、真空装置のリーク検出を行うことが可能である。ヘリウムをプローブガスとして使用し、ヘリウム専用の質量分析装置によりガス検出を行う従来の真空装置のリーク検出方法に比べ、本発明のプロトン伝導体を用いたリークディテクターは、以下の効果がある。

## 【0015】

(1) ヘリウムに比べ安価な水素を使用できる。水素は、ヘリウム同様、空気中の含有量が小さいので、測定におけるバックグラウンドノイズが小さい。また、ヘリウム同様、分子直径が小さいので、微細なリーク箇所から侵入しやすい。そのため、高精度のリーク検出が可能である。

(2) 複雑で高価な質量分析装置が不要である。小型、軽量で携帯性に優れ、安価なリークディテクターを製造することが可能である。リークディテクターが軽量であることから、真空装置にリークディテクターを固定し、真空装置の外部からプローブガスを吹き付けてリーク箇所を検出するプローブガス吹付け法だけでなく、真空装置内部にプローブガスを導入し、リークディテクターを装置外部表面で移動して、リーク箇所を検出する内圧法によるリーク検出を行うことも容易になる。

(3) 本発明のプロトン伝導体を用いたガス検知器は、プロトンの伝導度が高いので、ガス検出感度を向上することが可能である。

## 【0016】

また、本発明のプロトン伝導体を用いたガス検知器は、水素だけでなく、メタンやエタノールなどの炭化水素の検出も可能である。従って、本発明のガス検知器を、都市ガスやプロパンガスを使用したガス器具のリーク検出や、飲酒運転摘発のための、運転手による飲酒有無の調査にも使用することが可能である。この場合にも、本発明のガス検知器は、検知器の製造コスト低減、小型化、軽量化、ガス検出感度の向上に効果がある。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

図3(a)及び(b)は、本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包する内包フラーレンからなるプロトン伝導体を説明するための図である。(a)は、電気陰性度が1以下の原子として、たとえば、アルカリ金属であるNaを内包したC<sub>60</sub>の分子構造を示す図であり、籠状のC<sub>60</sub>分子の中に黒丸で示すNaが内包されている。便宜上、円で表したC<sub>60</sub>の中に黒丸で表したNaが入った記号で表示することにする。フラーレン分子は、電気陰性度が1以下の原子からは容易に電子を奪い、電気陰性度が3以上の原子に対しては容易に電子を与える性質があることが知られている。従って、内包原子であるNaは、電気陰性度が小さいので、C<sub>60</sub>に電子を与え正に帯電し、C<sub>60</sub>は奪った電子により負に帯電し、負電荷はC<sub>60</sub>を構成する炭素原子の中で特定の原子に局在することなく、籠状のC<sub>60</sub>上に比較的広い範囲で存在する。

## 【0018】

図3(b)は、Na内包フラーレンが密に詰まった材料からなる電解質膜である。また、図4(a)乃至(d)は、本発明のNa内包フラーレンによるプロトン伝導を説明するための図である。図4において、燃料電池は、アノードとカソードの間に電解質膜を配置して構成され、アノード側に水素を供給し、カソード側に酸素、あるいは酸素を含む空気を供給する。アノード側では、水素がアノードにおける触媒的作用によりプロトンに変化し、カソード側では、酸素がプロトンと結合して水に変化するという反応が進行する。そのため、アノード側のプロトン濃度が増加し、カソード側のプロトン濃度が減少するため、拡散によるアノードからカソードへのプロトンの移動が起きる。電解質中を移動するプロトンは、内包フラーレンの籠上の負電荷に付着するが、プロトンとフラーレン籠の負電荷の引力が弱いので、プロトンは容易に近傍のフラーレン籠に移動することができる。そのため、本発明のフラーレン誘導体による電解質膜は、プロトンの伝導度が高い。

## 【実施例】

## 【0019】

### (水素直接型燃料電池の発電原理)

図1は、固体高分子型燃料電池の単セル構造を示す斜視図である。プロトン伝導性の高分子電解質膜4を、多孔質支持体2とアノード触媒3からなるアノード電極、及び、多孔質支持体6とカソード触媒5からなるカソード電極により挟んで、さらに、セパレータ1、7により多孔質支持体2、6を挟んで、燃料電池の単セルを構成する。燃料電池の理論的な起電力は1.23Vであり、より高い電圧を取り出す必要がある場合には、単セルを積層した燃料電池が使用される。電極には、白金などの貴金属電極触媒を高分散したカーボン担体を多孔質支持体表面にコーティングしたものをを用いる。

### 【0020】

図2は、水素直接型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。アノード側のセパレータに形成された溝部を通して水素を流し、カソード側のセパレータに形成された溝部を通して酸素、あるいは酸素を含む空気を流すと、次の反応が起こる。

アノード側： $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

カソード側： $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

アノード側で発生したプロトンは、プロトン伝導性の電解質膜を通してカソード側に移動し、同時にアノード側で発生した電子は、外部の回路を通してカソード側に流れる。

### 【0021】

(本発明のプロトン伝導体の第一実施例)

本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包したフラーレンによるプロトン伝導体の具体例としては、Na内包 $\text{C}_{60}$ を使用した例について、すでに説明を行ったが、他の電気陰性度が1以下の原子、例えば、Cs、Rb、K、Ba、Sr、Ca、またはLiを内包した内包フラーレンについても、Na内包の場合と同様に、プロトン伝導度が向上するという効果が得られる。また、フラーレン分子に関しても、 $\text{C}_{60}$ に限らず、他のフラーレン分子 $\text{C}_n$ ( $n=70\sim 84$ )を用いた場合でも $\text{C}_{60}$ と同様の効果が得られる。

### 【0022】

(本発明のプロトン伝導体の第二実施例)

図5(a)及び(b)は、本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。(a)は、電気陰性度が3以上の原子として、たとえば、Fを内包した $\text{C}_{60}$ を2個の-OHで化学修飾した分子の構造を示す図であり、籠状の $\text{C}_{60}$ 分子の中に白丸で示すFが内包されている。便宜上、円で表した $\text{C}_{60}$ の中に白丸で表したFが入った記号で表示することにする。内包原子であるFは、電気陰性度が大きいので、-OHの水素原子から電子を奪い負に帯電し、水素原子は電子を奪われてプロトンになる。

### 【0023】

図5(b)は、F内包フラーレンが密に詰まった材料からなる電解質膜である。また、図6(a)乃至(d)は、本発明のプロトン解離性基により化学修飾したF内包フラーレンによるプロトン伝導を説明するための図である。図6において、燃料電池は、アノードとカソードの間に電解質膜を配置して構成され、アノード側に水素を供給し、カソード側に酸素、あるいは酸素を含む空気を供給する。アノード側では、水素がアノードにおける触媒の作用によりプロトンに変化し、カソード側では、酸素がプロトンと結合して水に変化するという反応が進行する。そのため、アノード側のプロトン濃度が増加し、カソード側のプロトン濃度が減少するため、拡散によるアノードからカソードへのプロトンの移動が起きる。

### 【0024】

電解質膜を構成するフラーレン誘導体は、それぞれ、解離しやすいプロトンを持っている。カソードに近いフラーレン誘導体からプロトンが消費され、プロトンを奪われたフラーレン誘導体には、近接するフラーレン誘導体からプロトンが供給されるので、アノード側からカソード側へのプロトンの移動が生じる。プロトンに引力を及ぼし、プロトンの移動を妨げる負電荷は、フラーレンの籠の中に閉じ込められているので、プロトンに対し、強い引力を作用させることはない。そのため、本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体による電解質膜



も、プロトンの伝導度を高くすることができる。

#### 【0025】

本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包したフラーレンをプロトン解離性基により化学修飾したフラーレン誘導体によるプロトン伝導体の具体例としては、F内包C<sub>60</sub>(OH)<sub>2</sub>を使用した例について説明を行ったが、他の電気陰性度が3以上の原子、例えば、O、Cl、またはNを内包した内包フラーレンについても、F内包の場合と同様に、プロトン伝導度が向上するという効果が得られる。また、フラーレン分子に関しても、C<sub>60</sub>に限らず、他のフラーレン分子C<sub>n</sub>(n=70~84)を用いた場合でもC<sub>60</sub>と同様の効果が得られる。さらに、プロトン解離性基については、-OHに限らず、-OH、-OSO<sub>3</sub>H、-COOH、-SO<sub>3</sub>H、及び、-OPO(OH)<sub>2</sub>を用いても、プロトン伝導度向上の効果が得られる。

#### 【0026】

(本発明のプロトン伝導体の第三実施例)

プロトン伝導体として機能するフラーレン誘導体としては、密に詰まった固体構造を有することがプロトンの伝導にとっては好ましい。図10(a)は、2個のベンゼン環からなる芳香族基により、本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包する内包フラーレンを互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図であり、(b)は、本発明のプロトン解離性基で化学修飾した電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンを、2個のベンゼン環からなる芳香族基により、互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

#### 【0027】

重合化内包フラーレンの製造方法は、最初に、内包フラーレンとハロゲン原子の反応によりハロゲン化内包フラーレンを製造する。例えば、Na内包フラーレンと臭素を四塩化炭素中で反応させて、臭化内包フラーレンを生成する。生成した臭化内包フラーレンを、ルイス酸触媒の存在下、一般式  $Ar^1-(CH_2)_n-Ar^2$

(但し、nは0~5から選ばれる整数であり、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は互いに同一の、もしくは、異なる置換又は無置換のアリール基である。)

で表される芳香族基と置換反応させることにより、内包フラーレンを構成する炭素原子を芳香族基で結合した重合化内包フラーレン誘導体を生成する。(特許文献2)

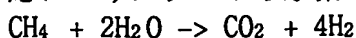
#### 【0028】

なお、図10(a)及び(b)では、内包フラーレン誘導体が二次元的に結合した重合化内包フラーレン誘導体が示されているが、実際の重合化内包フラーレン誘導体は三次元的に内包フラーレンが結合されている。重合化せずに密に形成した内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体に比べ、重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体は、フラーレン分子間を芳香族基で結合して重合体化しているので、プロトン伝導の移送サイトの位置及び個数を良好に制御しつつ、より機械的強度の強い薄膜を作製することが可能である。

#### 【0029】

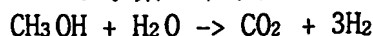
(他方式の燃料電池の発電原理)

図11(a)は、改質メタン型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。燃料電池の燃料としては、水素以外にもメタンなどの炭化水素ガスを燃料とする燃料電池が知られている。改良メタン型の燃料電池においては、改質器を使用して以下の反応によりメタンから水素を取り出している。



#### 【0030】

図11(b)は、改質メタノール型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。メタノールは液体であるため、気体である水素にくらべエネルギー密度が大きく、貯蔵が容易である。メタノールから改質器を使用して水素を取り出し、水素直接型燃料電池に供給する発電方式も知られている。改質器において、以下の反応によりメタノールから水素を取り出している。



## 【0031】

図11(c)は、ダイレクトメタノール型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。メタノール改質型燃料電池は、改質器の分だけ燃料電池が大きくなるため、電池用スペースに限りがある車載用、携帯機器用の燃料電池では、不利である。そのため、メタノールを直接燃料として用いるダイレクトメタノール型燃料電池(DMFC)の開発も進んでいる。ダイレクトメタノール型燃料電池の各電極での反応は以下の通りである。

アノード側:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

カソード側:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

## 【0032】

以上のように、燃料電池には、水素直接型以外にも、さまざまな燃料を使用する燃料電池があるが、本発明のプロトン伝導体からなる電解質膜をいずれの方式の燃料電池に使用した場合でも、電解質膜において起きているのはプロトンの移動であるため、水素直接型燃料電池において得られる効果が他の方式の燃料電池でも得られることは明らかである。

## 【0033】

(内包フラーレンの製造方法の第一実施例)

フラーレンに電気陰性度が1以下の原子として、例えば、アルカリ金属を内包する内包フラーレンの製造方法としては、真空室中で加熱したホットプレートに対し金属蒸気を噴射して接触電離プラズマを発生させ、発生した金属プラズマ流にフラーレン蒸気を噴射し、プラズマ流の下流に配置した堆積基板に内包フラーレンを堆積させる方法が知られている。

## 【0034】

プラズマを利用した内包フラーレンの製造装置は、図12に示すように、真空容器と、内包対象原子のプラズマ流を形成するための手段と、プラズマ流にフラーレンを導入するための手段と、プラズマ流の下流に配置した堆積基板17とを有している。アルカリ金属のプラズマ流の形成手段は、ホットプレート13とアルカリ金属の蒸発用オープン14とから構成されている。蒸発オープン14から内包対象原子であるアルカリ金属を噴射すると、接触電離によってプラズマが生成する。生成したプラズマは電磁コイル12により形成された均一磁場( $B=2\sim 7\text{kG}$ )に沿って真空容器11内の軸方向に閉じ込められ、ホットプレート13から堆積基板17に向かって流れるプラズマ流となる。フラーレンを導入するための手段は、フラーレン昇華用オープン15、再昇華円筒16とから構成されている。再昇華円筒16において、フラーレン昇華用オープン15から昇華した $\text{C}_{60}$ などのフラーレン蒸気をプラズマ流に噴射すると、電子親和力が大きい $\text{C}_{60}$ にプラズマ流を構成する電子が付着して $\text{C}_{60}$ の負イオンが発生する。その結果、アルカリ金属として、例えば、ナトリウムを用いた場合に、

$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$

$\text{C}_{60} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_{60}^-$

の反応により、プラズマ流は、アルカリ金属正イオン、フラーレン負イオン、及び、残留電子が混在するプラズマ流となる。このようなプラズマ流の下流に堆積基板17を配置し、堆積基板17に正のバイアス電圧を印加すると、質量の小さいアルカリ金属正イオンが減速され、質量の大きいフラーレン負イオンが加速されることでアルカリ金属正イオンとフラーレン負イオンの相互作用が大きくなり、内包化が起こりやすくなり、堆積基板上に内包フラーレンが堆積する。

## 【0035】

(内包フラーレンの製造方法の第二実施例)

フラーレンに電気陰性度が3以上の原子として、例えば、フッ素を内包する内包フラーレンの製造方法としては、真空室中に $\text{CF}_4$ などの原料ガスを導入し、真空室周囲に配置した高周波誘導コイル24に交流電流を流すことにより、前記原料ガスを構成する粒子を励起し、 $\text{CF}_3^+$ 、 $\text{F}^-$ などのイオンや電子からなるプラズマを発生させる高周波誘導プラズマ方式が知られている。

## 【0036】

生成したプラズマは電磁コイル22により形成された均一磁場 ( $B = 2 \sim 7 \text{ kG}$ ) に沿って真空容器21内の軸方向に閉じ込められ、プラズマ発生部から堆積基板27に向かって流れるプラズマ流となる。プラズマ流が通るグリッド電極30に正のバイアス電圧を印加することにより、電子やフッ素イオンなどの負電荷のみを選択的に通過させる。また、グリッド電極により加速された電子は10eV以上のエネルギーを持ち、フラーレン昇華用オープン25から噴射されるフラーレン分子に衝突することにより、フラーレン分子から電子を奪うことでフラーレンの正イオン $\text{C}_{60}^+$ を発生させる。プラズマを構成する $\text{C}_{60}^+$ と $\text{F}^-$ は反応してフッ素内包フラーレンとなり堆積基板27上に堆積する。

## 【0037】

(内包フラーレンにプロトン解離性基を付加する方法)

プロトン解離性基として、たとえば、 $-\text{OH}$ をフッ素内包フラーレンに付加する方法としては、非特許文献2を参考にして行った。フッ素内包フラーレンと臭素を四塩化炭素中で反応させて、臭化内包フラーレンを生成した。得られた臭化内包フラーレンを $o$ -ジクロロベンゼンにルイス酸触媒として $\text{AlCl}_3$ を添加した不活性な溶媒中、室温下で水酸化物 ( $\text{NaOH}$ ) と反応させて、 $\text{F} @ \text{C}_{60}(\text{OH})_2$ を生成した。

## 【0038】

(ガス検知器、リークディテクター)

図16は、従来のヘリウムリークディテクターの構成を説明するためのブロック図である。被検査系である真空装置105は、配管102、バルブ103を介してロータリーポンプ106に接続されている。真空装置105とロータリーポンプ106の間に配置した配管に、リークディテクター101がフランジなどにより固定されている。リークディテクター101は、拡散ポンプ108、真空計107、質量分析装置から構成されている。質量分析装置は、イオン源109、分析管110、イオンコレクター111、増幅器112、電源113から構成されている。質量分析装置は、ヘリウムだけに選択的に検出感度を持つ検出器である。真空装置105の外部から、ヘリウムガスを吹き付け、リーク箇所があれば、そこから、真空装置内部、配管を通して質量分析装置にヘリウムが供給されるので、ヘリウムガスの検出を行うことで、真空装置のリークの有無がわかると同時に、リーク箇所も特定できる。しかし、ヘリウムが高価なガスであり、質量分析装置が複雑な装置であるため、より安価なプローブガスが使用できる小型、軽量のリークディテクターの開発が望まれていた。

## 【0039】

本発明のプロトン伝導体をアノード触媒とカソード触媒により挟んだ積層膜とし、アノード触媒、及び、カソード触媒にそれぞれ接続したアノード電極とカソード電極間の抵抗値を測定すれば、極めて、簡単な構造で高感度の水素センサーを作製することができる。

## 【0040】

図13(a)は、本発明のプロトン伝導体を用いた水素ガス検知器のガス検知部における断面図である。プロトン伝導体として機能する高分子電解質膜55を、アノード触媒54、カソード触媒56で挟み、さらに、その外側に多孔質支持体53、57を配置した積層膜を、例えば、円筒状の管の中に配置する。積層膜の位置は、アノード触媒54、及び、多孔質支持体53が前記管の一方の開口部51に向き、カソード触媒56、多孔質支持体57が前記管のもう一方の開口部52に向くように配置する。多孔質支持体57の側の開口部52からは、酸素を含む空気が供給されるようにし、多孔質支持体53の側の開口部51からは、検知対象の気体が供給されるようにする。前記管の形状は、円筒に限らず、任意の形状とすることが可能である。アノード触媒54、カソード触媒56に電極をとりつけ、各触媒と電気的に接続したアノード配線58、カソード配線59を引き出す。各配線を介して電圧を印加し、高分子電解質膜55に流れる電流を測定する。

## 【0041】

水素ガスが開口部51を介し多孔質支持体53に供給されない状態では、高分子電解質膜55に供給されるプロトンの数が少なく、従って、電荷を運ぶキャリアが少ないので、

配線 58、59 の間の抵抗値は大きい。一方、水素ガスが多孔質支持体 53 に供給されると、高分子電解質膜 55 に供給されるプロトンの数が増えるので、配線 58、59 の間の抵抗値が小さくなる。水素ガス濃度に応じて、該抵抗値が変化するので、水素ガスの有無の検知だけでなく、水素ガスの濃度を測定することも可能である。

#### 【0042】

また、燃料電池と同様に、改質器を使用して、炭化水素ガスから水素ガスを生成する、あるいは、DMFC のように炭化水素ガスから直接プロトンが発生させることも可能である。従って、本発明のプロトン伝導体を使用することにより、水素ガスの検出だけでなく、メタン、メタノール、エタノールなどの炭化水素ガスの検知や濃度測定を行うことも可能である。

#### 【0043】

図 13 (b) は、本発明のプロトン伝導体を使用したガス検知器の一実施例の外観図である。ガス検知部 61 は円筒の先端に配置されている。ガスセンサーとして機能する積層膜を流れる電流値、あるいは、電流値をデータ処理した信号により表示部 62 によりガス濃度を表示する。図 13 (b) では、ガス濃度をアナログ表示しているが、デジタル信号変換回路を用いて信号処理を行い、デジタル表示することも可能である。

#### 【0044】

図 13 (c) は、本発明のプロトン伝導体を使用したガス検知器の他の実施例の外観図である。ガス検知部 66 の先にフランジ 65 が取り付けられており、真空装置に固定してガス濃度を測定することが可能である。

#### 【0045】

本発明のガス検知器を使用して、プローブガスに水素を使用して真空装置のリーク検知を行ったり、都市ガスやプロパンガスを使用したガス器具のガス漏れ検査を行ったり、飲酒運転摘発のための、運転手による飲酒有無の調査を行うことが可能である。

#### 【0046】

図 14 (a) は、真空装置のリーク検査に本発明のガス検知器を使用した実施例を説明する図である。真空装置の内部に水素を希釈したガスを導入し、真空装置の外部表面に沿ってガス検知器 72 を移動しながら、水素ガスのリークを検査することができる。

#### 【0047】

図 14 (b) は、ガス器具のリーク検査に本発明のガス検知器を使用した実施例を説明する図である。ガス器具 73 の周辺でガス検知器 74 を移動しながら、メタンガスのリークを検査することができる。

#### 【0048】

水素ガスを用いたリーク検査は、従来法であるヘリウムガスを用いたリーク検査に比べ、以下に述べる利点がある。

(1) ヘリウムに比べ安価な水素を使用できる。水素は、ヘリウム同様、空気中の含有量が小さいので、測定におけるバックグラウンドノイズが小さい。また、ヘリウム同様、分子直径が小さいので、微細なリーク箇所から侵入しやすい。そのため、高精度のリーク検出が可能である。

(2) 複雑で高価な質量分析装置が不要である。小型、軽量で携帯性に優れ、安価なリークディテクターを製造することが可能である。リークディテクターが軽量であることから、真空装置にリークディテクターを固定し、真空装置の外部からプローブガスを吹き付けてリーク箇所を検出するプローブガス吹付け法だけでなく、真空装置内部にプローブガスを導入し、リークディテクターを装置外部表面で移動して、リーク箇所を検出する内圧法によるリーク検出を行うことも容易になる。

#### 【0049】

図 15 (a)、(b) は、真空装置のリーク検査方法の原理を説明するための図である。図 15 (a) は、プローブガス吹付け法によるリーク検査を説明する図であり、図 15 (b) は、内圧法によるリーク検査を説明する図である。

#### 【0050】

プローブガス吹付け法では、図 15 (a) に示すように、真空装置、あるいは、高真空度の真空系などの被測定装置 81 をロータリーポンプ 83 により排気する。被測定装置 81 とロータリーポンプ 83 を接続する配管 82 に、フランジ 84 を介してガス検知器 85 を固定する。プローブガス吹付け装置 86 により、被測定装置 81 の表面に沿ってプローブガスである水素を吹付ける。プローブガスに含まれる水素の含有量は水素が爆発しない 7 % 以下に調整する。被測定装置 81 にリークがあれば、ガス検知器 85 において、水素ガスの存在を検知できるので、リークの有無がわかり、同時に、リーク箇所の特定もできる。

#### 【0051】

内圧法では、図 15 (b) に示すように、被測定装置 88 にプローブガスである水素を含むガスを配管 87 から供給する。被測定装置 88 にリークがあれば、被測定装置 88 の外部に水素ガスが漏れるので、ガス検知器 89 によりリークの有無がわかり、同時に、リーク箇所の特定もできる。

#### 【0052】

以上、述べたように、本発明のプロトン伝導体を用いたガス検知器は、ガス検知器の小型、軽量化が可能なので、携帯性に優れたガス検知器、リークディテクターを作製することができる。また、本発明のプロトン伝導体は、プロトンの伝導度が高いので、ガス検出感度、あるいはリーク検出感度を向上することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0053】

【図 1】 固体高分子型燃料電池の単セル構造を示す斜視図である。

【図 2】 水素直接型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。

【図 3】 (a) 及び (b) は、本発明の電気陰性度が 1 以下の原子を内包する内包フラーレンからなるプロトン伝導体を説明するための図である。

【図 4】 (a) 乃至 (d) は、本発明の電気陰性度が 1 以下の原子を内包する内包フラーレンによるプロトン伝導を説明するための図である。

【図 5】 (a) 及び (b) は、本発明の電気陰性度が 3 以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

【図 6】 (a) 乃至 (d) は、本発明の電気陰性度が 3 以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した内包フラーレン誘導体によるプロトン伝導を説明するための図である。

【図 7】 (a) 及び (b) は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

【図 8】 (a) 乃至 (d) は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体によるプロトン伝導を説明するための図である。

【図 9】 (a) 及び (b) は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基と電子吸引性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

【図 10】 (a) は、本発明の電気陰性度が 1 以下の原子を内包する内包フラーレンを芳香族基を介して互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。(b) は、本発明の電気陰性度が 3 以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾し、さらに、芳香族基を介して互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

【図 11】 (a) 乃至 (c) は、それぞれ、改質メタン型、改質メタノール型、ダイレクトメタノール型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。

【図 12】 (a) は、接触電離プラズマ方式の内包フラーレン製造装置の断面図であり、(b) は、高周波誘導プラズマ方式の内包フラーレン製造装置の断面図である。

【図 13】 (a) は、本発明のガス検知器のガス検知部における断面図である。(b)、(c) は、それぞれ、本発明のガス検知器の第一実施例、及び、第二実施例の外観図であ

る。

【図 14】(a)は、本発明のリークディテクターによる真空装置のリーク検出を説明する斜視図であり、(b)は、本発明のリークディテクターによるガス器具のリーク検出を説明する斜視図である。

【図 15】(a)は、本発明のガス検知器を使用したプローブガス吹き付け法による真空装置のリーク検出を説明するための図であり、(b)は、本発明のガス検知器を使用した内圧法によるリーク検出を説明するための図である。

【図 16】従来のヘリウムリークディテクターの構成を説明するためのブロック図である。

【符号の説明】

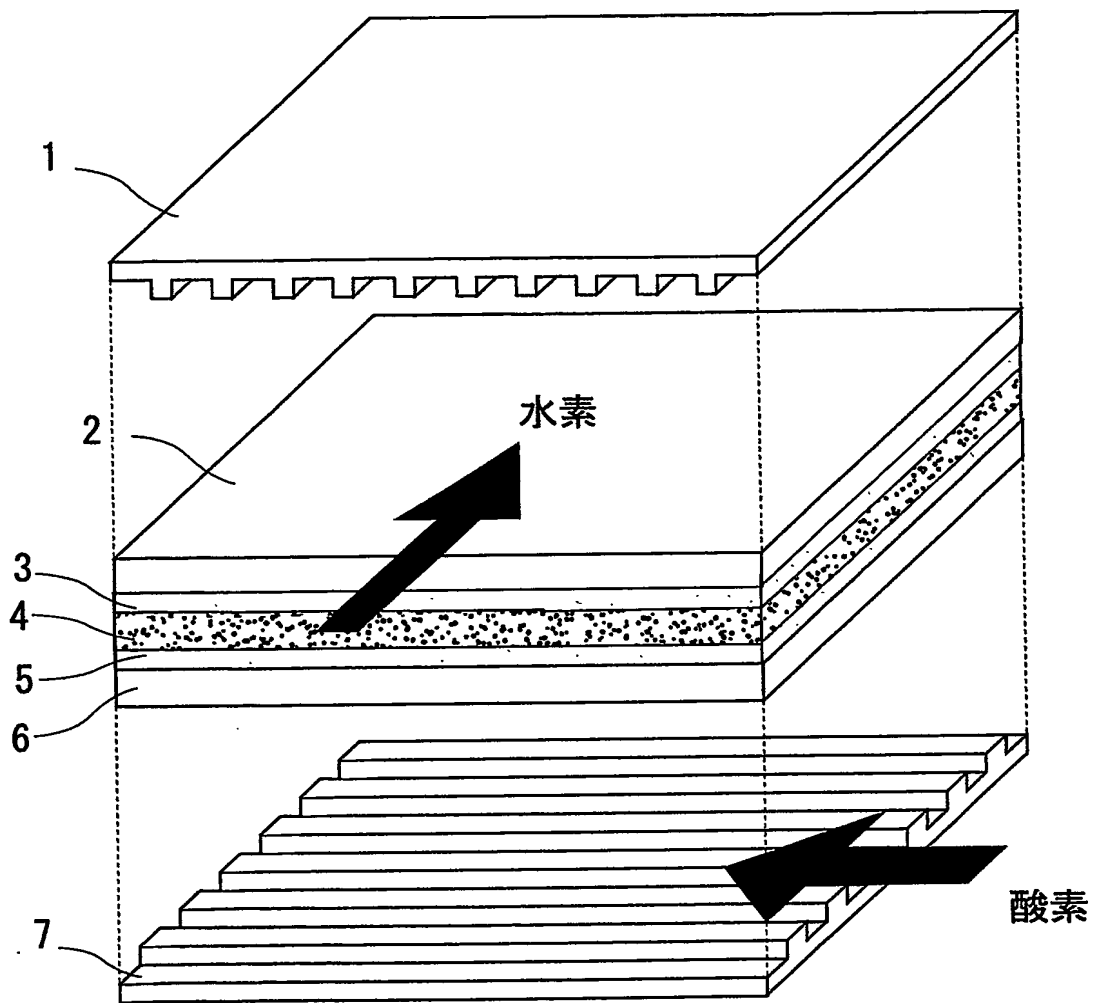
【0054】

- 1、7 セパレータ
- 2、6 多孔質支持体
- 3 アノード触媒
- 4 高分子電解質膜
- 5 カソード触媒
- 11、21 内包フラーレン製造装置
- 12、22 電磁コイル
- 13 ホットプレート
- 14 内包原子蒸発用オープン
- 15、25 フラーレン昇華用オープン
- 16、26 再昇華用円筒
- 17、27 堆積基板
- 18、19、28、29 真空ポンプ
- 23 内包原子ガス導入管
- 24 高周波誘導コイル
- 30 グリッド電極
- 51 ガス検出孔
- 52 空気供給孔
- 53、57 多孔質支持体
- 54 アノード触媒
- 55 高分子電解質膜
- 56 カソード触媒
- 58 アノード配線
- 59 カソード配線
- 60、64 ガス検知器
- 61、66 ガス検知部
- 62、67 表示部
- 63、68 操作スイッチ
- 65 フランジ
- 71 真空装置
- 72、74 リークディテクター
- 73 ガス器具
- 81、88 真空装置（被検査系）
- 82 排気用配管
- 83 真空ポンプ
- 84 フランジ
- 85、89 リークディテクター
- 86 プローブガス吹き付け装置
- 87 プローブガス供給配管

- 1 0 1 リークディテクター
- 1 0 2 配管
- 1 0 3 バルブ
- 1 0 4 リークバルブ
- 1 0 5 真空装置（被検査系）
- 1 0 6 ロータリーポンプ
- 1 0 7 真空計
- 1 0 8 拡散ポンプ
- 1 0 9 イオン源
- 1 1 0 分析管
- 1 1 1 イオンコレクター
- 1 1 2 増幅器
- 1 1 3 電源

【書類名】 図面

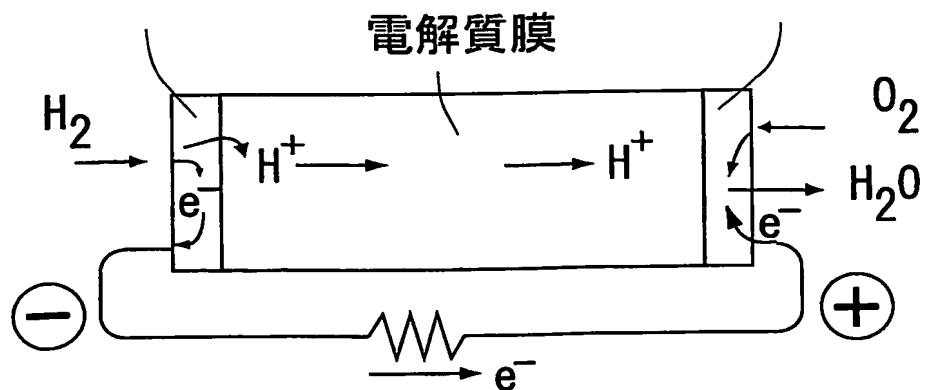
【図 1】



【図 2】

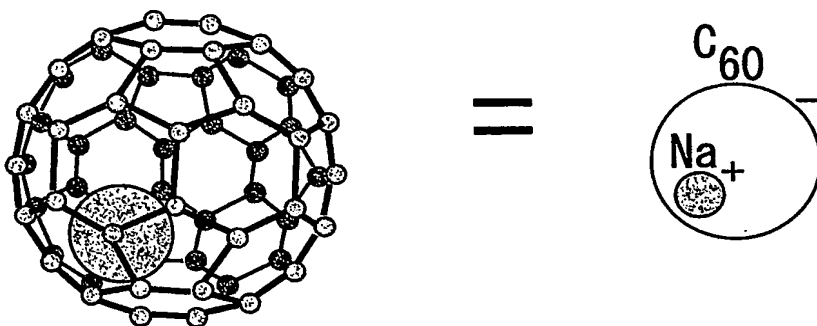
燃料電極（アノード）

空気電極（カソード）

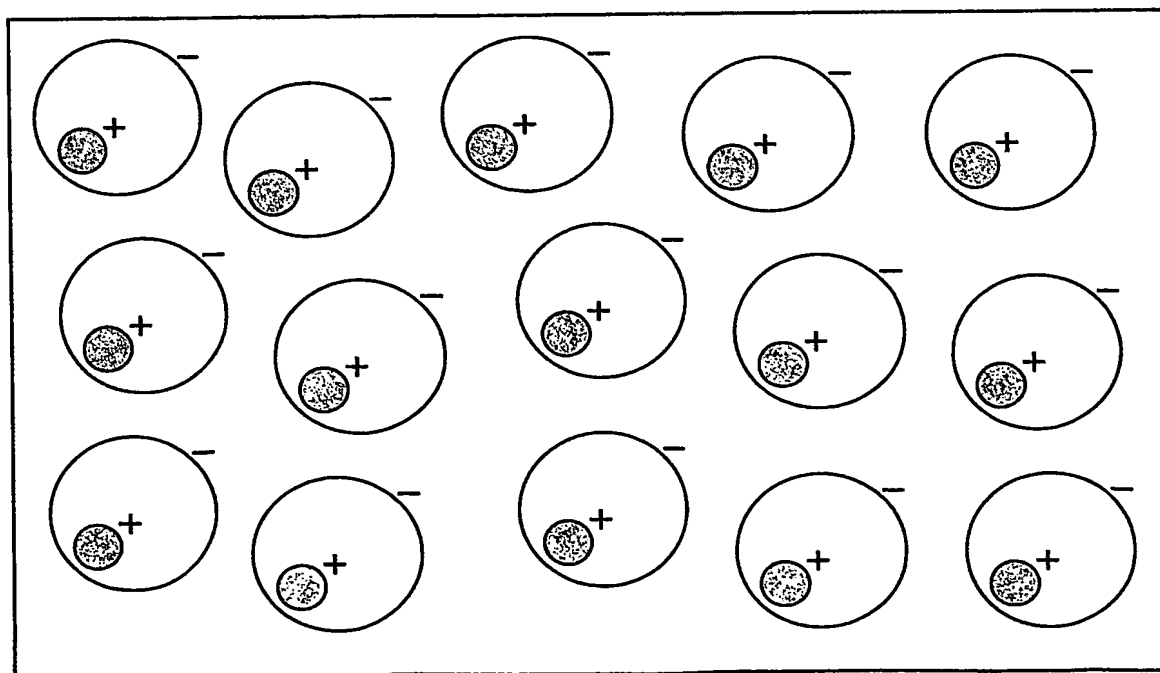




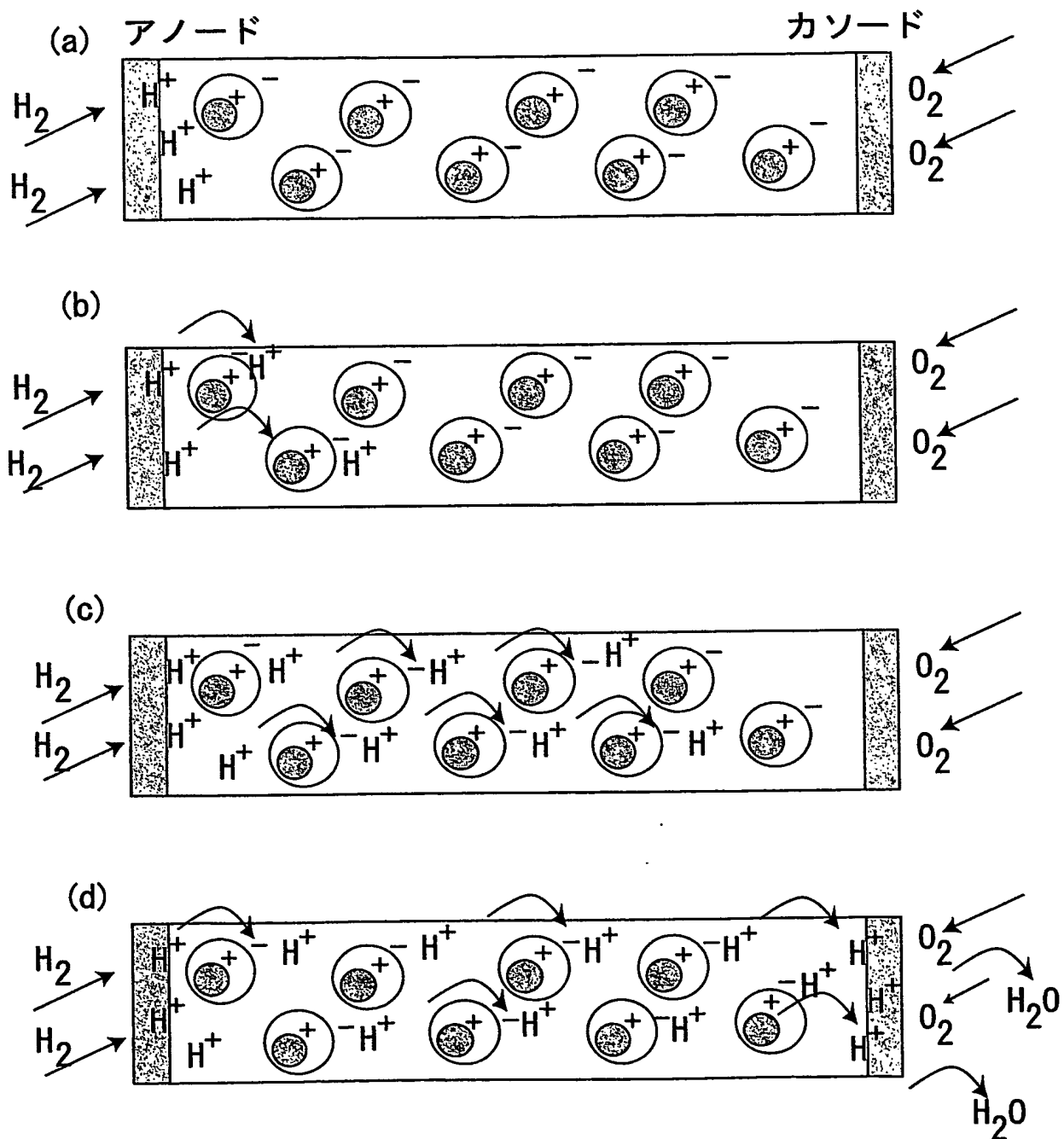
【図3】

(a)  $\text{Na@C}_{60}$ 

(b) 電解質膜

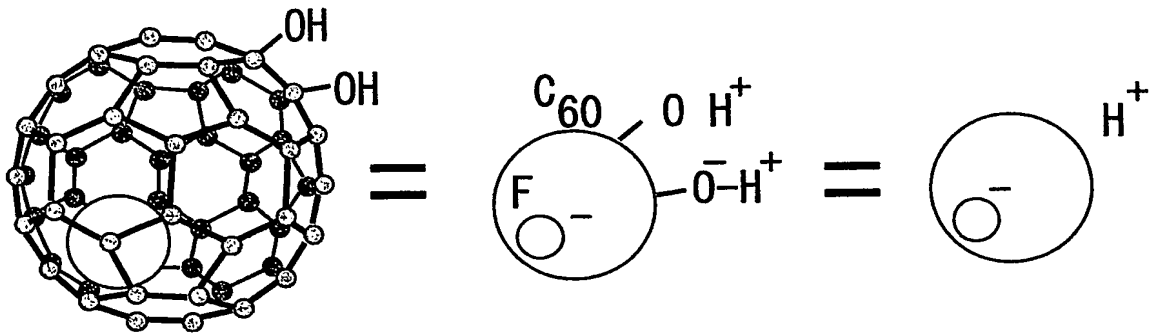


【図 4】

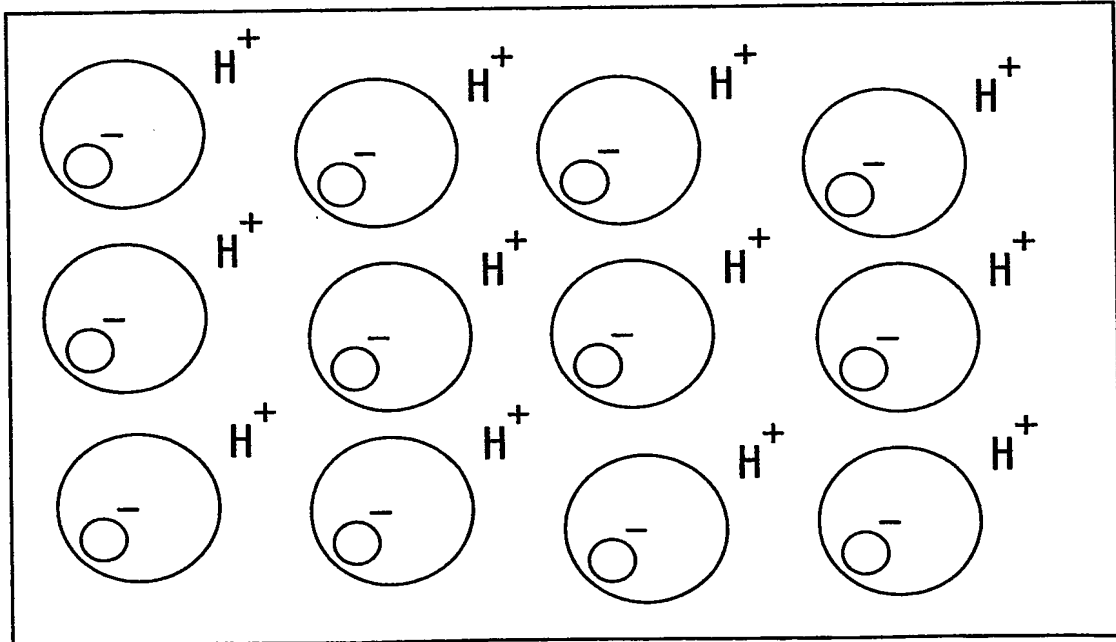


【図5】

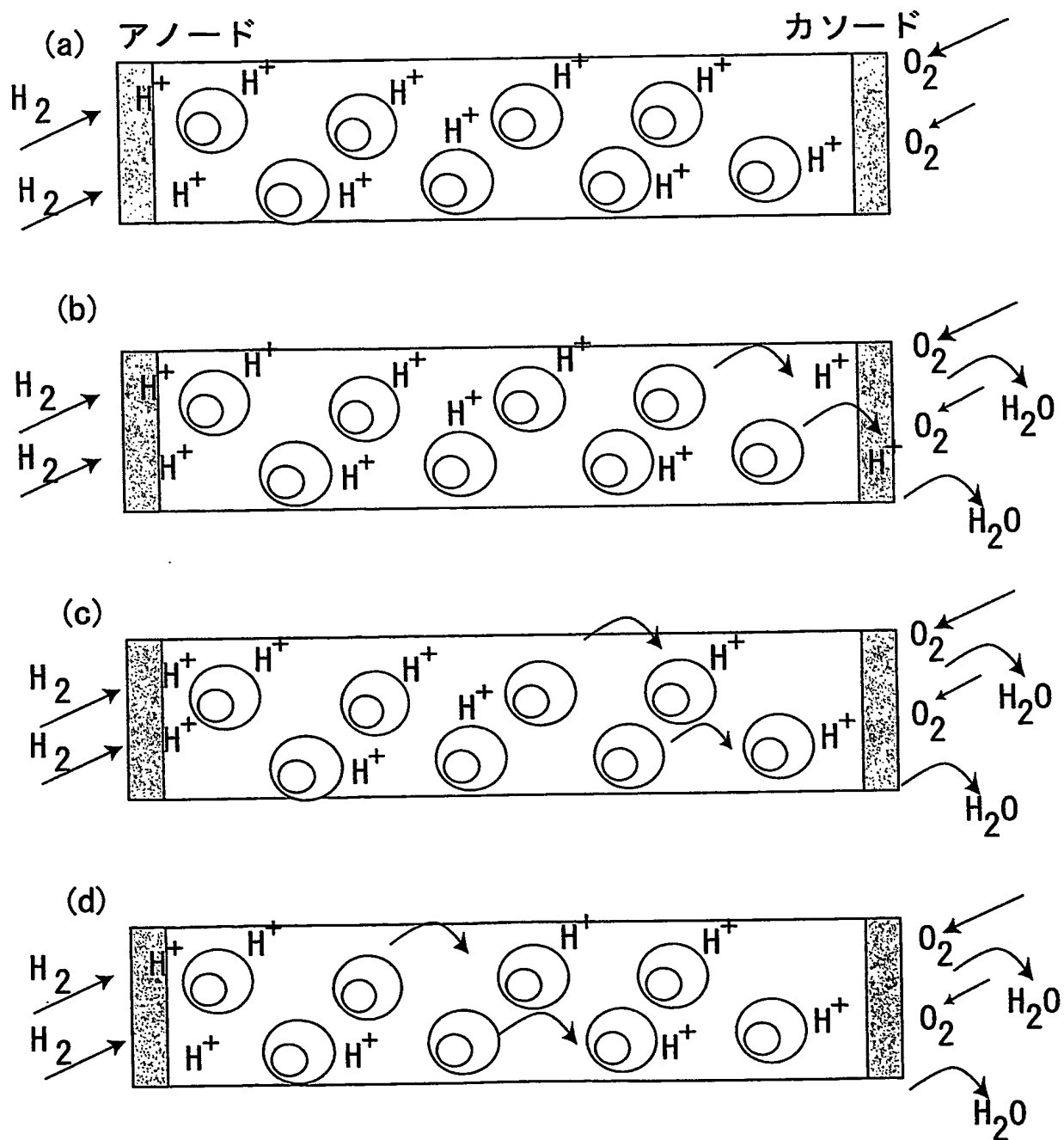
(a)  $F@C_{60}(OH)_2$



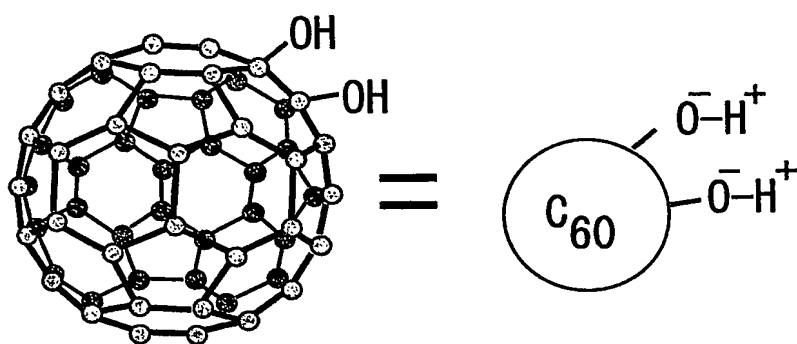
(b) 電解質膜



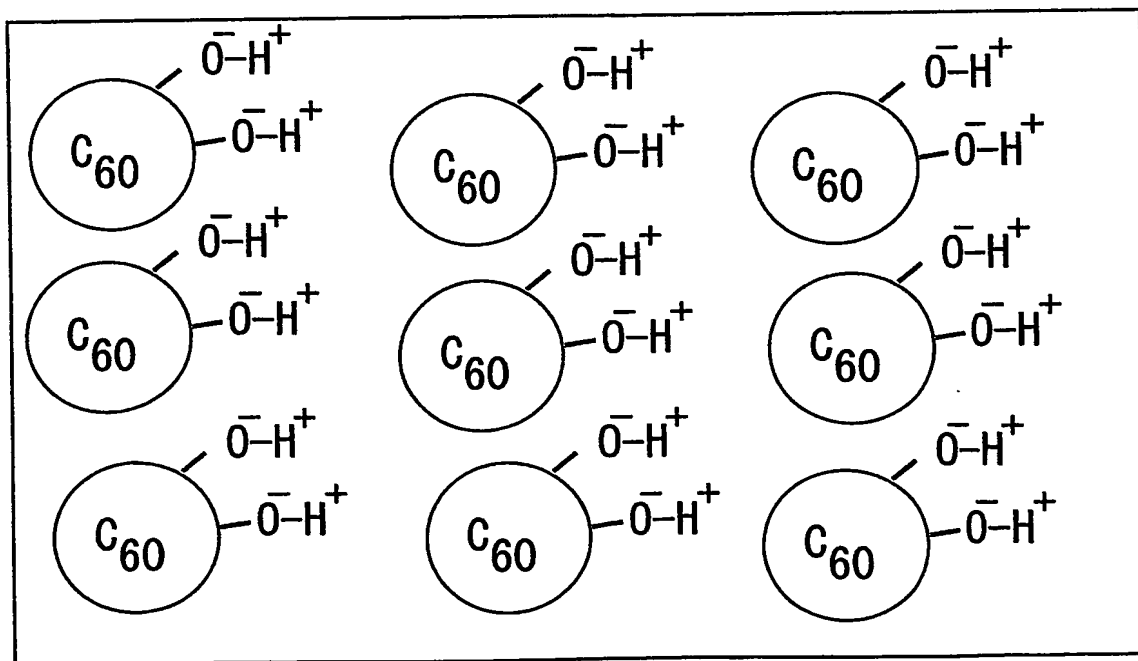
【図 6】



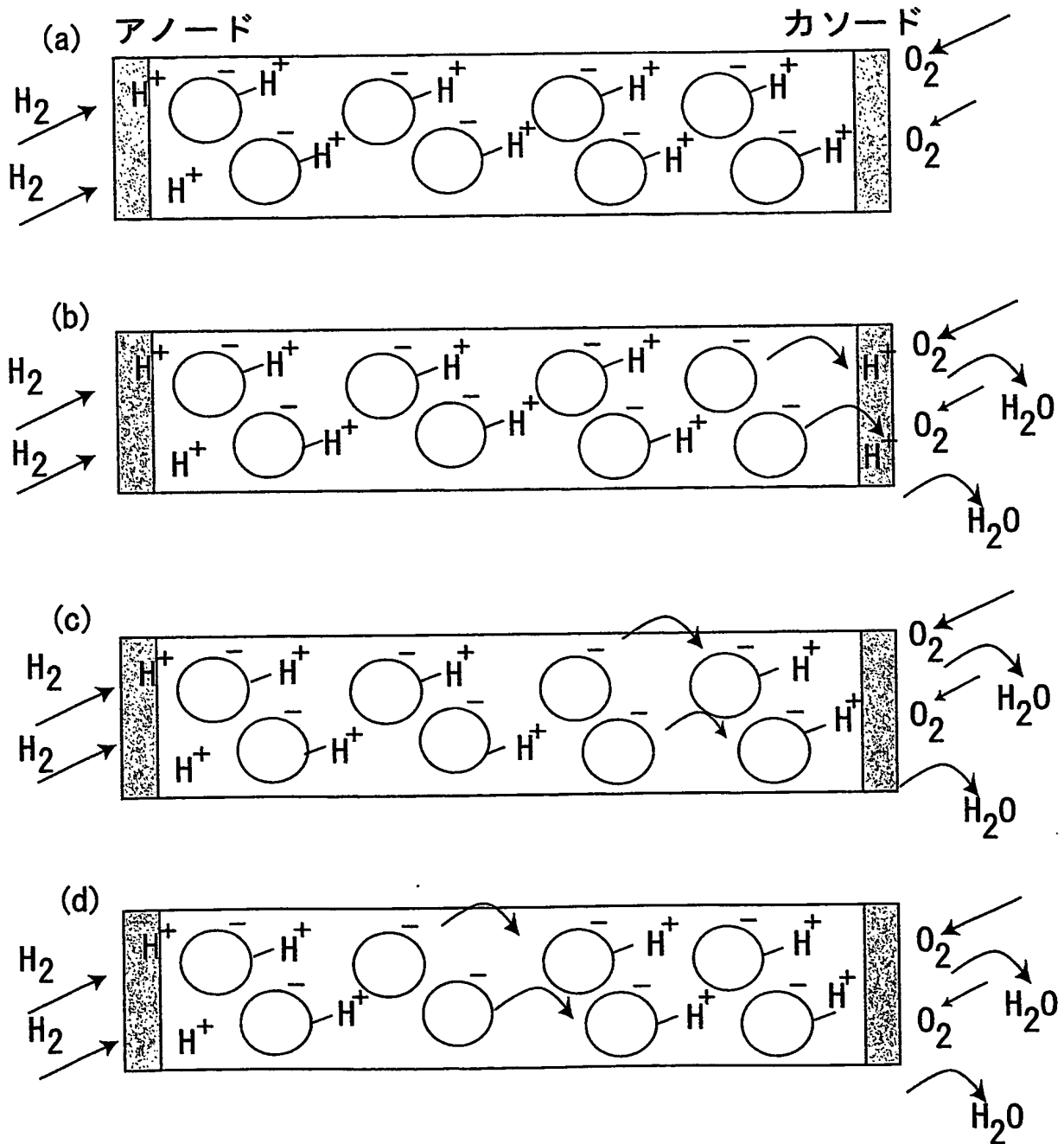
【図 7】

(a)  $C_{60}(OH)_2$ 

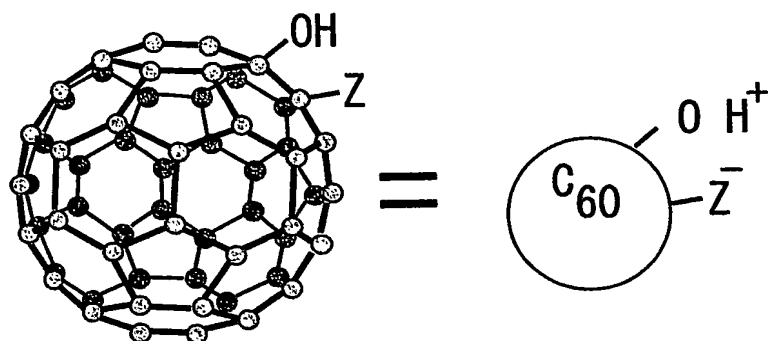
(b) 電解質膜



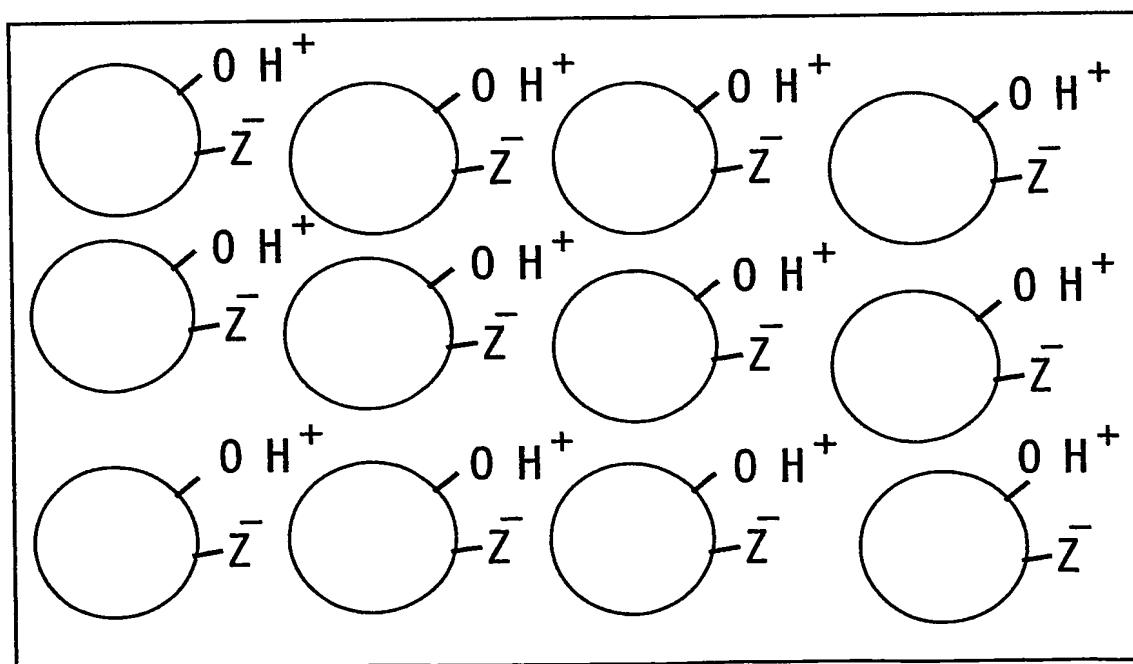
【図 8】



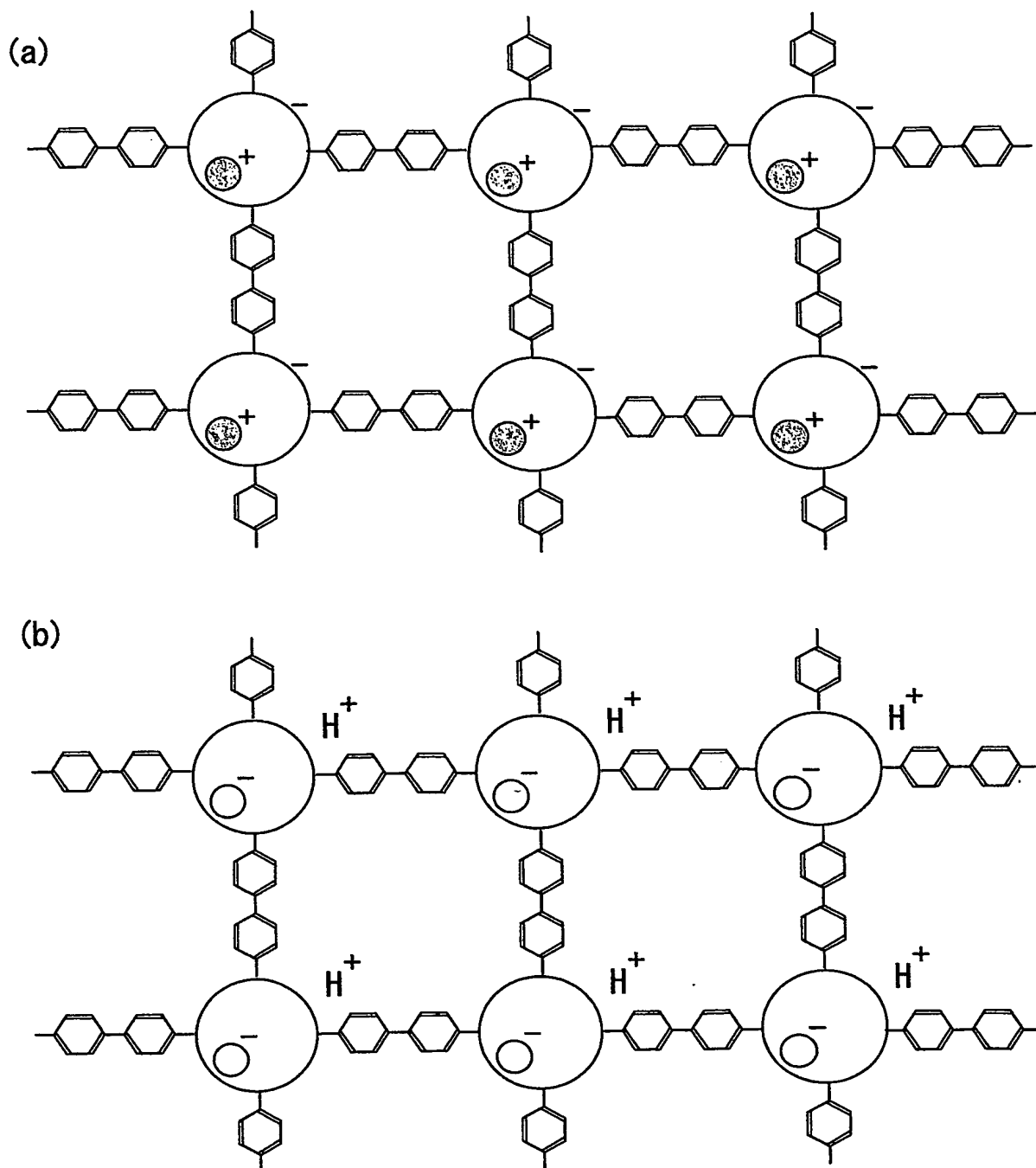
【図 9】

(a)  $C_{60}(OH)Z$ 

(b) 電解質膜



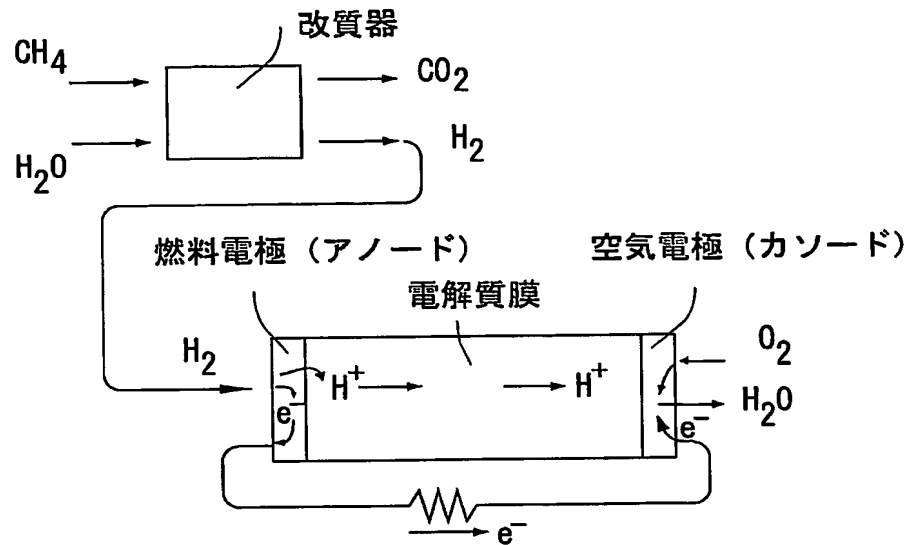
【図 10】



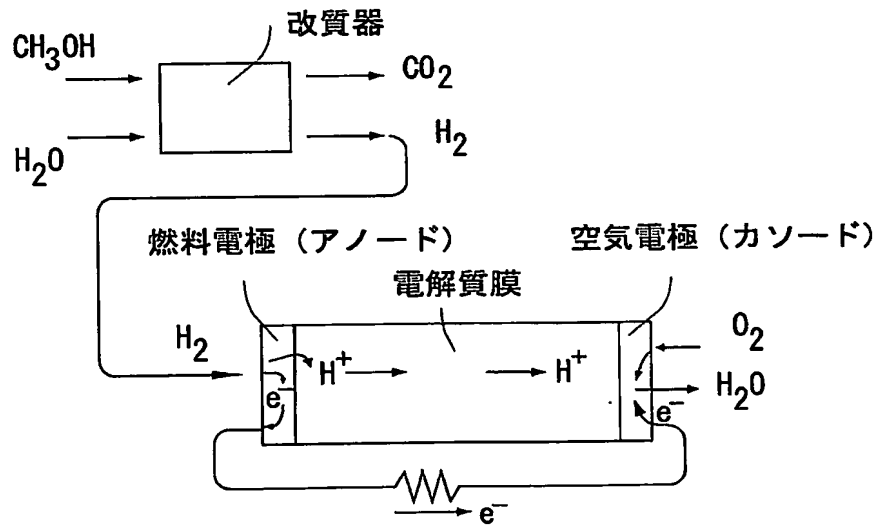


【図 11】

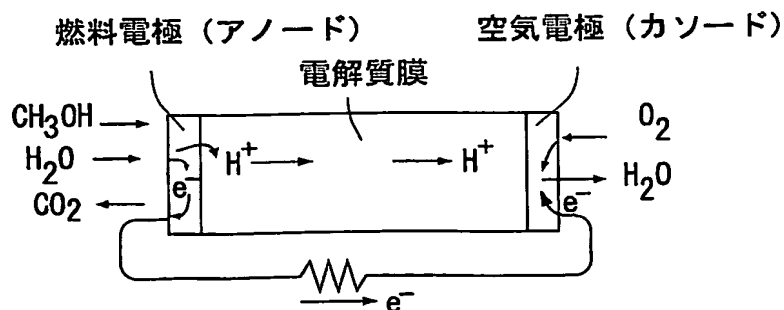
(a) 改質メタン型



(b) 改質メタノール型

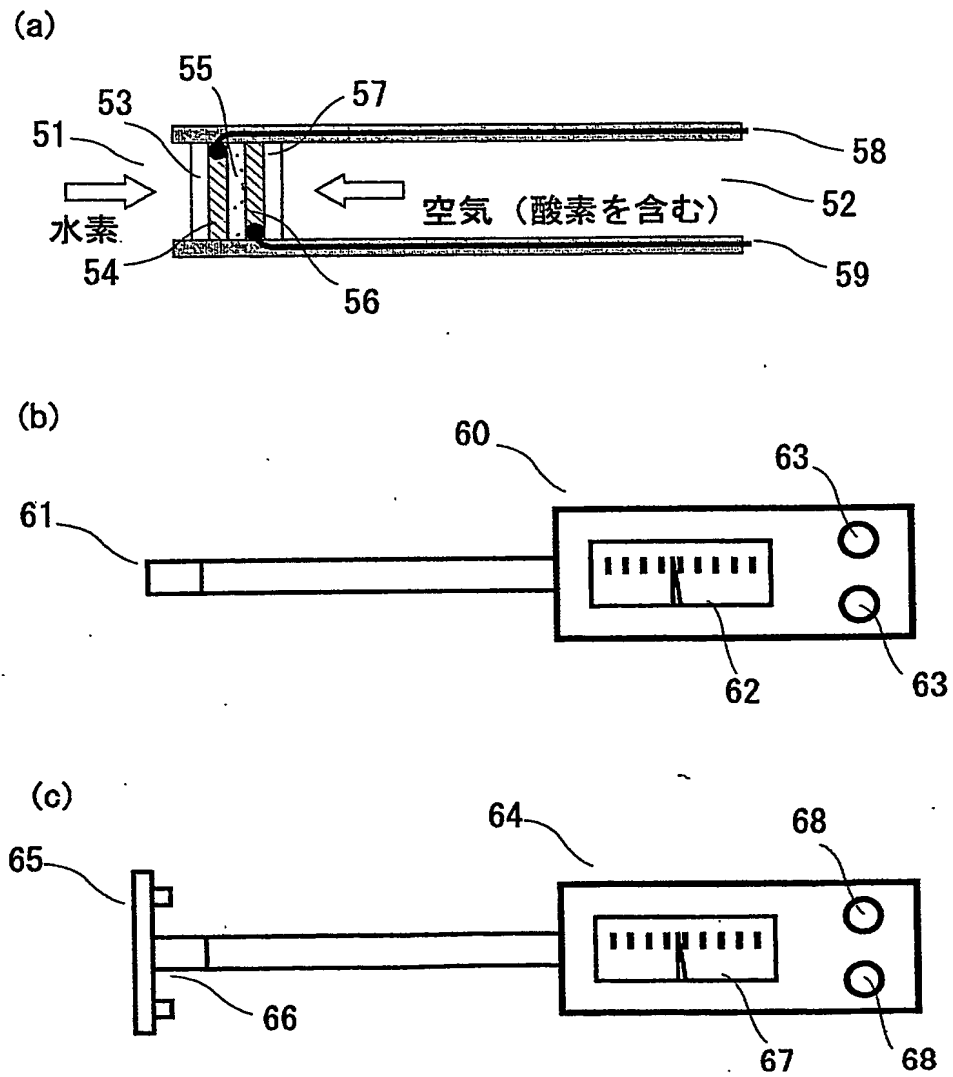


(c) ダイレクトメタノール型

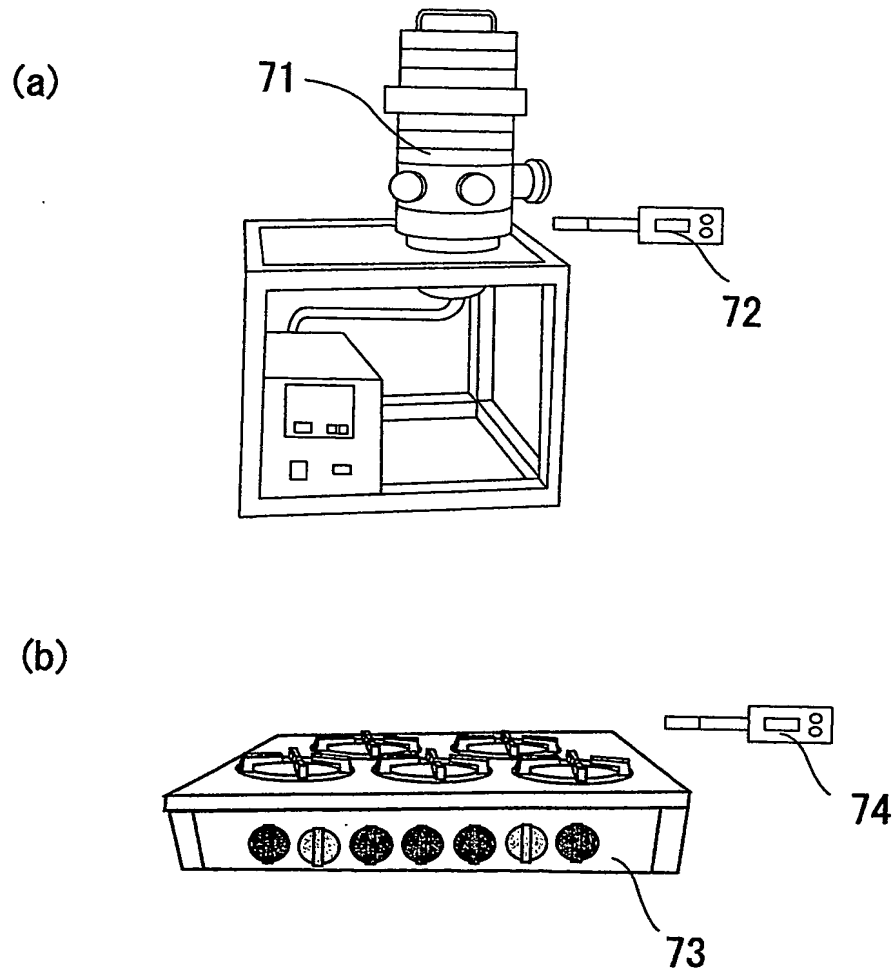




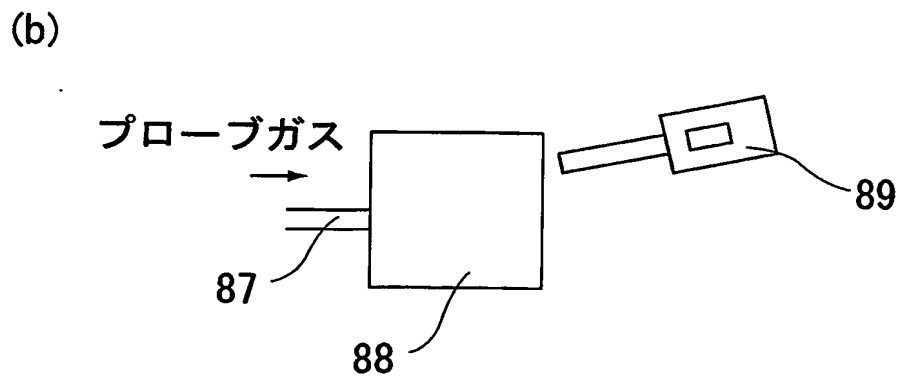
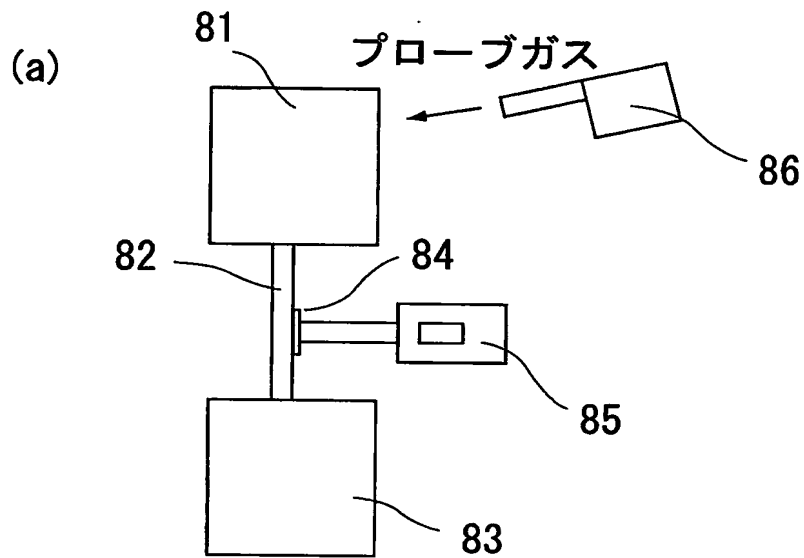
【図 13】



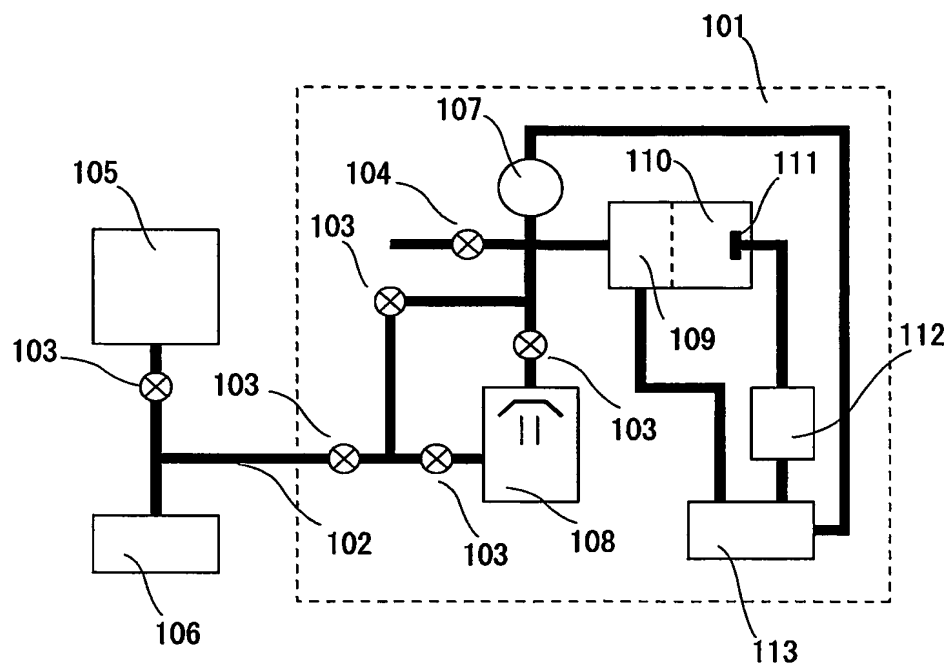
【図 14】



【図 15】



【図 16】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】固体高分子型燃料電池において、燃料電極と空気電極間でプロトンを伝導する電解質膜の材料としては、従来、 $C_{60}$ などの空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した材料が使用されていたが、プロトン伝導率が低いため電池の内部抵抗が大きくなり、大電流を取り出すと起電力が低くなるという問題があった。

【解決手段】電解質膜として、電気陰性度が3以上の原子を内包したフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した材料、あるいは、電気陰性度が1以下の原子を内包したフラーレンからなる材料を使用することにした。空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した材料にくらべ、プロトン伝導率が高くなることから、燃料電池の内部抵抗低減に効果がある。

## 【選択図】

図3

特願 2 0 0 4 - 0 1 3 4 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 2 3 4 4 1 7 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 9 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目 6 番地の 3

氏 名

株式会社イデアルスター